

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-138866

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
D04H 3/14	A 7199-3B	
1/42	X 7199-3B	
3/16	7199-3B	
H01M 2/14		

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-308644

(22)出願日 平成5年(1993)11月15日

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 緒方 智

滋賀県守山市吉身7丁目4番9-20号

(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】極細複合繊維シート及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 極細繊維からなり均質なマイクロポラス構造を有する極細複合繊維シート及びその製造方法を提供する事を目的とする。

【構成】 融点差が10℃以上ある2種の熱可塑性樹脂を複合メルトブロー法で紡糸して得た平均繊維径10μm以下の極細複合繊維からなるウェブを、低融点成分の融点よりも10～20℃低い温度で熱処理して三次元捲縮を発生させた後、低融点成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で熱セット加工して得られる極細複合繊維シート。

ULTRAFINE CONJUGATE FIBER SHEET AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP7138866
Publication date: 1995-05-30
Inventor: OGATA SATOSHI
Applicant: CHISSO CORP
Classification:
- international: D04H3/14; D04H1/42; D04H3/16; H01M2/14
- european:
Application number: JP19930308644 19931115
Priority number(s): JP19930308644 19931115

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7138866

PURPOSE:To provide an ultrafine conjugated fiber sheet comprising ultrafine fibers and having a homogeneous microporous structure, and to provide a method for producing the same. **CONSTITUTION:**An ultrafine conjugated fiber sheet is obtained by thermally treating a web comprising ultrafine conjugated fibers having an average fiber diameter of $\leq 10\mu\text{m}$ at a temperature lower 10-20 deg.C than the melting point of a low melting point component, and subsequently heat-setting the three- dimensionally crimped web at a temperature higher than the melting point of the low melting point component and lower than a high melting point component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均繊維径10 μ m以下で、三次元捲縮を有する実質的に未延伸の複合繊維からなり、且つ、マイクロポーラス構造を形成している事を特徴とする極細複合繊維シート。

【請求項2】 ミクロポーラス構造が、最大孔径30 μ m以下である請求項1に記載の極細複合繊維シート。

【請求項3】 極細複合繊維が、並列型構造である請求項1または2に記載の極細複合繊維シート。

【請求項4】 極細複合繊維が、偏心鞘芯型構造である請求項1または2に記載の極細複合繊維シート。

【請求項5】 極細複合繊維シートをバッテリーセパレータとして用いた請求項1～4の何れかに記載の極細複合繊維シート。

【請求項6】 融点差が10℃以上ある2種の熱可塑性樹脂を複合メルトブロー法で紡糸して得た極細複合繊維からなるウェブを、低融点成分の融点よりも10～20℃低い温度で熱処理した後、低融点成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で熱セット加工することを特徴とする極細複合繊維シートの製造方法。

【請求項7】 熱処理が、熱風貫通方式で行われる請求項6に記載の極細複合繊維シートの製造方法。

【請求項8】 熱処理が、処理前の比容積に対する処理後の比容積の増加率が20～70%の範囲内で行われる請求項6または7に記載の極細複合繊維シートの製造方法。

【請求項9】 熱処理が、処理前の比容積に対する処理後の比容積の増加率が30～60%の範囲内で行われる請求項6または7に記載の極細複合繊維シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マイクロポーラス構造を有し、且つ強度のある極細複合繊維シート及びその製造方法に関する。さらに詳しくはフィルター関係、特にバッテリーセパレータとして好適に使用される極細複合繊維シートに関する。

【0002】

【従来の技術】バッテリーセパレータの素材としては、電気的特性、耐薬品性、濾過特性、ガス透過性などの特性に優れたポリオレフィン繊維がよく使用されている。また、バッテリーを小型のものとするためにバッテリーセパレータもできるだけ薄いものが望まれている。メルトブロー法で得られたポリオレフィン不織布は、繊維径が細く薄手の不織布が得られ、且つ上記のバッテリーセパレータに要求される特性を兼ね備えている反面、機械的強度に乏しく、セパレータを製造する際、または電池などに組み込む際に破損し易いなどの欠点があった。そのため、特開昭53-8732号公報では、ポリオレフィンの極細繊維からなる不織布を太い繊維からなる織布

等で補強したり、これをさらに界面活性剤と高分子物質との混合物で処理する事により機械的強度を改善する方法を提案している。しかし、このような混合物処理法では浸漬、乾燥等の加工の煩わしさや、コストアップになるという課題が残る。また、この方法においても不織布の強度向上に最も寄与する工程は熱ロールによる加熱圧密であり、単一成分からなるポリオレフィン繊維の不織布を加熱圧密加工した場合、不織布の表面は熱ロールと接して融着の多い密な状態となり、内部は融着の少ない粗な状態となり、不織布の空隙構造が不均質になるという課題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来の繊維シートの欠点を解消し、極細繊維からなり均質なマイクロポーラス構造を有する極細複合繊維シート及びその製造方法を提供する事を目的とする。ここでマイクロポーラス構造とは、繊維同士の接点が熱融着固定されることにより形成され、極細複合繊維シート内部に相互に連通性を有する空隙を与える繊維の三次元網目構造を意味する。シートを例えばバッテリーセパレータとして使用する場合、正負イオンの導通性が良く、不要なスラッジを捕獲遮断し、且つ電解液保持率及び吸液性にも優れた性能を得るには、このマイクロポーラス構造は最大孔径30 μ m以下であることが好ましい。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を達成するために鋭意研究の結果、複合メルトブロー紡糸法により得られたウェブを熱処理して頭在捲縮を発現させた後、低融点成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で熱セット加工することにより所期の目的が達せられることを知り、本発明を完成した。即ち本願第1の発明は、平均繊維径10 μ m以下の実質的に延伸されていない極細繊維が分散絡合された繊維シートであって、三次元捲縮を有する極細複合繊維の繊維接点の融着により均質なマイクロポーラス構造を形成している事を特徴とする極細複合繊維シートである。また、本願第2の発明は、融点差が10℃以上ある2種の熱可塑性樹脂を複合メルトブロー法で紡糸して得たウェブを、低融点成分の融点よりも10～20℃低い温度で熱処理した後、低融点成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で熱セット加工することを特徴とする極細複合繊維シートの製造方法である。

【0005】以下本発明を詳細に説明する。本発明の極細複合繊維シートでは、平均繊維径10 μ m以下の実質的に延伸されていない極細複合繊維からなる。このような極細複合繊維の好適な紡糸法として複合メルトブロー法があるが、この方法に限定されるものではない。複合メルトブロー法とは、2種の熱可塑性樹脂を各々独立に熔融してメルトブロー用紡糸口金に供給し、複合紡糸孔より押し出された樹脂を紡糸孔の周囲より吹き出す高温

高速の気体によって牽引し、得られる極細繊維のウェブをコンベアネット上に捕集する方法である。後述の熱処理により極細複合繊維に三次元捲縮を発生させるために複合構造を並列型または偏心鞘芯型とすることが好ましく、特に並列型が望ましい。高温高速の気体としては、一般に使用される 2 kg/cm^2 、 400°C 程度の空気や不活性ガスを $10 \text{ m}^3/\text{分}$ 程度で吹き出させる条件を利用できる。後工程の熱処理による比容積の増加が好ましい量のものとするために、メルトブロー法で得られたウェブは繊維間の接着の少ないことが好ましい。そのようなウェブを得るには、樹脂の性質や紡糸条件によりコンベアネットに到達した繊維の冷却状態は異なるが、紡糸口金とコンベアネットとの間隔を $10 \sim 80 \text{ cm}$ 、多くの場合は $30 \sim 50 \text{ cm}$ の範囲に設定するとよい。このようにして得られる実質的に延伸されていない極細複合繊維は、ヤング率が著しく小さな柔軟な繊維であるので、後工程の熱処理により三次元捲縮が発生する際に隣接する繊維同士が引張り合うことなくスムーズに捲縮し、半径の小さなコイルをウェブ全体に均質に発生させることができる。したがって、最終工程の熱セットにより繊維シートを均質なマイクロポーラス構造のものとする

【0006】本発明の極細複合繊維シートを構成する複合繊維に使用できる熱可塑性樹脂として、ポリアミド、ポリエステル、低融点共重合ポリエステル、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルアセテート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、二元系及び三元系共重合ポリプロピレン等を例示でき、これらの中から融点の差が 10°C 以上であるもの、より好ましくは 20°C 以上であるものを組み合わせる。特に、バッテリーセパレータとして使用する場合、リチウム電池用には電解質の溶媒に使用する有機溶媒に耐えるもの、アルカリ電池用には苛性アルカリ溶液などの電解液に耐える

$$\text{比容積増加率 (RU)} = 100 \times (R_2 - R_1) / R_1 \quad \dots (I)$$

R_1 : 熱処理前ウェブの比容積 (cm^3/g)

R_2 : 熱処理後ウェブの比容積 (cm^3/g)

この比容積増加率は、好ましくは $20 \sim 70\%$ 、より好ましくは $30 \sim 60\%$ であり、特に本発明の極細複合繊維シートに均質なマイクロポーラス構造を形成させるうえで重要である。ウェブの比容積増加率が 20% 未満の状態では、捲縮の発生が不十分で繊維同士が平面的に堆積した状態にとどまり、最終製品の極細複合繊維シートにマイクロポーラス構造を形成させることができない。ウェブの比容積増加率が 70% を超す場合には、繊維間隙が大きくなりすぎて後工程での熱セット加工がしにくくなったり、捲縮形状が不揃いとなり繊維間隙の大きさも不均一となるので好ましくない。適当な熱処理を受けたウェブは、繊維に発生した三次元捲縮により繊維同士が立体的に且つ緻密に絡合している。

【0009】次に、熱処理を終わったウェブを、低融点

もの、酸化銀電池用には耐酸化性に優れた樹脂を適宜組み合わせる必要がある。

【0007】極細複合繊維の成分の融点の差が 10°C 未満であると、メルトブロー法で得られたウェブを後述の熱処理した際に捲縮の発生が小さく、ウェブの比容積の増加率が不十分となるので好ましくない。また、両成分の融点の差が 10°C 未満であると、高融点成分を融解させず低融点成分の融着により繊維間を接着させようとする後述の熱セット加工の温度条件の設定が困難になる。なお、ここでいう融点とは、一般に示差走査熱量計 (DSC) で吸熱ピークとして観測される温度である。低融点共重合ポリエステル等の融点が必要しも明確に現れない非晶性の樹脂場合、軟化点で代用される。複合の好ましい組み合わせとしては、ポリエチレン/ポリプロピレン、低融点共重合ポリエステル/ポリエステル、二元または三元系共重合ポリプロピレン/ポリプロピレンなど例示できるが、これらに限定されるものではない。また両成分の複合比は、良好な三次元捲縮の発生を期待できる、 $80/20 \sim 20/80$ の範囲内で適宜選ぶことができる。

【0008】極細複合繊維からなるウェブは、繊維に三次元捲縮を発生させウェブの比容積を大きくするための熱処理を施す。熱処理の方法として、熱カレンダー法、熱風循環法、熱風貫通法、遠赤外加熱法などがある。特に熱風貫通法はウェブの内部まで熱が行き渡り、ウェブ全体に均等に三次元捲縮を発生できるのでよい方法である。この熱処理は、樹脂の組合せや平均繊維径等によって変わるが、通常低融点成分の融点より $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 低い温度範囲で行うことにより、ウェブの比容積増加率が最も好ましい範囲となるような三次元捲縮を発生させることができる。ここで、比容積増加率 (RU) とは、下記 (I) 式で表される。

成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で加熱加圧して熱セット加工する。この熱セット加工により、ウェブは所望の厚さ (比容積) に圧縮されるとともに、極細複合繊維はその高融点成分により繊維形状を維持したままで低融点成分の融着により互いの接点に於て融着し、極細複合繊維の低融点成分同士の接点が熱融着固定され、シート内部に相互に連通性を有するマイクロポーラス構造が形成されるのである。

【0010】この熱セット加工に熱処理を受けていないウェブを使用すると、極細複合繊維には三次元捲縮が発生していないので繊維は平面的に並び、ウェブの外層のみが圧縮され緻密となり、極細複合繊維シート全層に均一なマイクロポーラス構造を形成することは困難である。熱セット条件は、原料ウェブの目付けや厚み、目的とする極細複合繊維シートの物性等により適宜選択されるが、特にマイクロポーラス構造が不織布の厚み方向に不均

7

2%であった。この熱処理後のウェブを135℃のカレンダー加工機を使い加熱加圧し、厚みが200 μ mの極細複合繊維シートを得た。このシートは、実質的に延伸されていない極細複合繊維が分散絡合されたマイクロポラス構造を形成していた。このシートの物性を評価したところ、引張強度は50g/m²、目付け換算で3.3kgf/5cm、最大孔径は25 μ mであった。また、電解液保持率は330%で、吸液速度は51mm/5分であり、アルカリ電池用セパレータとしての機能を十分に持った物であった。

【0016】

【発明の効果】本発明は、複合メルトブロー紡糸して得

8

た極細複合繊維ウェブを予め熱処理して繊維に三次元捲縮を発生させて嵩高にし、更に低融点成分の融点以上、高融点成分の融点以下の温度で熱セット加工して極細複合繊維同士を接合しながら厚みを一定にすることにより不織布（極細複合繊維シート）にマイクロポラス構造を形成させる。この極細複合繊維シートは極細複合繊維の融着により構築され、且つ厚み方向に均質なマイクロポラス構造が保持されているため、不織布強度が強い。このような極細複合繊維シートからなるバッテリーセパレータは孔径が小さいので短絡防止能に優れ、またセパレータの原反製造時や電池などに組み込む際のセパレータの破損がない。

10

一な粗密構造とならないように設定する。例えば、加熱温度を高くする場合は弱い加圧と短い処理時間が好ましく、強く加圧する場合は低い加熱温度と長い処理時間が好ましい。なお、熱セット加工にはカレンダー加工が簡便に用いられるがこれに限定されるものではなく、熱風循環法や熱風貫通法などを用いることもできる。

【0011】またバッテリーセパレータに必要な基本的な特性である短絡防止能に関していえば、前述のリチウム電池では有機溶媒を使用し、本願の極細複合繊維シートは親油性であるためこれをバッテリーセパレーターとして用いても殆ど問題は生じない。しかし、無機の電解液を使用するアルカリ電池などでは、セパレータの保液性が悪いと短絡防止の原因となることがある。本願発明の極細複合繊維シートをアルカリ電池など無機電解液を使用する電池のセパレーターとして使用する場合、必要であればその保液性を改良する目的で、界面活性剤等の親

$$\text{電解液保持率} = 100 \times (W_2 - W_1) / W_1 \cdots (II)$$

アルカリ電池用では、(250%)以上が好ましい。

【吸液速度】幅25mm、長さ20cmのサンプルの下端5mmを、31%の苛性カリ水溶液に浸した状態で垂直に保持し、5分後の苛性カリの上昇した高さを測定した。アルカリ電池用では、(40mm/5分)以上が好ましい。

【0013】(実施例1) 高融点成分としてメルトフローレート(以下 MFRと略す)110(g/10分、230℃)、融点164℃のポリプロピレンを用い、低融点成分としてMFR115(g/10分、190℃)、融点123℃の線状低密度ポリエチレンを用い、孔径0.3mm、孔数501の並列型複合メルトブロー用口金で、両性分の複合比(50/50)、紡糸温度(ポリプロピレン側:260℃、線状低密度ポリエチレン側:280℃)、総吐出量(120g/分)の条件で紡糸し、温度355℃圧力2.0kg/cm²の空気ですプレーして噴出気体吸引装置付きのネットコンベア上に吹き付け、目付け54g/m²の極細複合繊維ウェブを得た。この時の複合メルトブロー用口金とコンベア間の距離は30cmであった。また得られた極細複合繊維の平均繊維径は2.5μmであった。このウェブを線状低密度ポリエチレンの融点より13℃低い110℃に設定した熱風貫通式の加熱機で熱処理して三次元捲縮を発現させた。熱処理前に比べ熱処理後の比容積増加率は45%であった。この熱処理後のウェブを135℃のカレンダー加工機を使い加熱加圧し、厚みが200μmの極細複合繊維シートを得た。このシートは、平均繊維径2.6μmで実質的に延伸されていない極細複合繊維が分散絡合されたマイクロポーラス構造を形成していた。このシートの物性を評価したところ、引張強力は50g/m²、目付け換算で3.1kgf/5cm、最大孔径は25μmであった。

【0014】(実施例2) 高融点成分として実施例1で

水性付与剤を浸漬法や噴霧法により付与したり、原料樹脂中に親水性付与剤を練り込むこともできる。これらの噴霧や、練り込みによる後加工は、極細複合繊維シートの基本的な物性に影響を与えるものではない。

【0012】

【実施例】実施例により本発明を更に詳しく説明する。実施例中で使用した測定法を次に示す。

【引張強力】JIS L-1096に準じた。(3kgf/5cm)以上が好ましい。

【最大孔径】ASTM F-316に準じた。

【電解液保持率】15cm角の正方形のサンプルを採取し、予め重量(W₁)を測定する。このサンプルを31%の苛性カリ水溶液に1時間浸漬後、引き上げ10分間放置した後の重量(W₂)を測定し、次式(II)により電解液保持率を算出した。

用いたポリプロピレンを用い、低融点成分としてMFR113(g/10分、230℃)、融点135℃のプロピレン・エチレン・ブテン-1三元系共重合ポリプロピレンを用い、孔径0.3mm、孔数501の鞘芯型偏心複合メルトブロー用口金で、芯成分と鞘成分の複合比(60/40)、紡糸温度(ポリプロピレン側:280℃、三元系共重合ポリプロピレン側:240℃、総吐出量120g/分の条件で紡糸し、温度360℃、圧力1.2kg/cm²の空気ですプレーして噴出気体吸引装置付きのネットコンベア上に吹き付け、目付け65g/m²の極細複合繊維ウェブを得た。この時の複合メルトブロー用口金とコンベア間の距離は45cmであった。また得られた極細複合繊維の平均繊維径は1.8μmであった。このウェブを三元系ポリプロピレンの融点より20℃低い115℃に設定した熱風貫通式の加熱機で熱処理して、三次元捲縮を発現させた。熱処理前に比べ熱処理後の比容積増加率は、35%であった。この熱処理後のウェブを135℃のカレンダー加工機を使い加熱加圧し、厚みが200μmの極細複合繊維シートを得た。このシートは、実質的に延伸されていない極細複合繊維が分散絡合されたマイクロポーラス構造を形成していた。このシートの物性を評価したところ、引張強力は50g/m²、目付け換算で3.4kgf/5cm、最大孔径は20μmであった。このものは、リチウム電池用セパレーターとしての機能を十分に持った物であった。

【0015】(実施例3) 実施例1で得た熱処理前の極細複合繊維ウェブを50cm角にカットした。これに、特開昭63-38453号公報に開示されているように、ソルビタンモノオレートとポリオキシエチレンソルビタンモノオレートとの重量比で60:40の混合物をスプレーで吹き付けて、ウェブ重量に対し0.2重量%付着させた。これを実施例1と同じ方法で熱処理し三次元捲縮を発現させた。熱処理による比容積増加率は、4